

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Best Available Copy

(11)Publication number : 2003-217341
(43)Date of publication of application : 31.07.2003

(51)Int.Cl.

H01B 1/06
C08J 5/22
H01M 8/02
H01M 8/10
// C08L101:00

(21)Application number : 2002-013806

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 23.01.2002

(72)Inventor : HASE KOHEI

(54) SOLID POLYMER PROTON CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure good proton conductivity even in the case where a proton conductive film is used at a high temperature area and it is used in the non-humidity state.

SOLUTION: In the solid polymer proton conductive film, water is required for a proton conductive mechanism and a clay mineral is dispersed. It is characterized in that the clay mineral has a water-retaining ability capable of retaining at least a part of water contained in the clay mineral at a use temperature area of the above proton conductive film. The wet state in the proton conductive film can be maintained by water contained in the clay mineral.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-217341

(P2003-217341A)

(43) 公開日 平成15年 7 月31日 (2003. 7. 31)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト*(参考) |
|-------------------------------------|-------|--------------|-----------------|
| H 0 1 B 1/06 | | H 0 1 B 1/06 | A 4 F 0 7 1 |
| C 0 8 J 5/22 | 1 0 1 | C 0 8 J 5/22 | 1 0 1 5 G 3 0 1 |
| | C E Z | | C E Z 5 H 0 2 6 |
| H 0 1 M 8/02 | | H 0 1 M 8/02 | P |
| 8/10 | | 8/10 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2002-13806(P2002-13806)

(22) 出願日 平成14年 1 月23日 (2002. 1. 23)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(72) 発明者 長谷 康平

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

Fターム(参考) 4F071 AA67C AC09C AC15C AE10C

AF53C AH15

5G301 CA30 CD01

5H026 AA06 BB10 CX05 EE11 EE18

HH08

(54) 【発明の名称】 固体高分子型のプロトン伝導膜

(57) 【要約】

【課題】 より高い温度領域で使用する場合や無加湿状態で使用する場合であっても、良好なプロトン伝導性を確保する。

【解決手段】 プロトン伝導機構に水を必要とし、粘土鉱物が分散された固体高分子型のプロトン伝導膜であって、上記粘土鉱物は、上記プロトン伝導膜の使用温度領域で、該粘土鉱物中に含まれている水の少なくとも一部を保持しうる保水能力を有していることを特徴とする。粘土鉱物中に含まれる水によりプロトン伝導膜における湿潤状態を維持することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン伝導機構に水を必要とし、粘土鉱物が分散された固体高分子型のプロトン伝導膜であって、

上記粘土鉱物は、上記プロトン伝導膜の使用温度領域で、該粘土鉱物中に含まれている水の少なくとも一部を保持しうる保水能力を有していることを特徴とする固体高分子型のプロトン伝導膜。

【請求項2】 前記粘土鉱物は、使用温度領域の最高温度よりも30℃以上高い質量減少開始温度を有するものであることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型のプロトン伝導膜。

【請求項3】 前記粘土鉱物は、質量減少開始温度が150℃以上のものであることを特徴とする請求項1又は2記載の固体高分子型のプロトン伝導膜。

【請求項4】 ゼル溶液をゲル化するゾルゲル法により成膜され、該ゾル溶液中には前記粘土鉱物とともに表面活性剤が分散されていることを特徴とする請求項1、2又は3記載の固体高分子型のプロトン伝導膜。

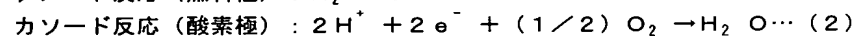
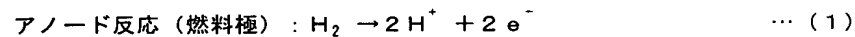
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプロトン伝導膜に関し、詳しくは高温領域でも良好に機能するプロトン伝導膜に関する。本発明のプロトン伝導膜は、例えば固体高分子型燃料電池に好適に適用することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、地球環境に優しく、また省資源化を図れる発電装置として、燃料電池が注目されている。燃料電池は、電解質の種類によって、リン酸型、溶融炭



上記した電極反応を連続的に行うためには、電極へ反応物質を連続的に供給するとともに、電極付近から生成物質（電極生成物質）を取り除く必要がある。すなわち、酸素極では、酸化ガスを連続的に供給するとともに生成物質である水を取り除く必要がある。生成物質の水を取り除かないと、水が電極付近に滞留して酸素極における酸化ガスの透過性が低下し、酸素極での反応が妨げられるからである。

【0006】一方、燃料極では、水素等の燃料ガスを連続的に供給するとともに水素イオンを電解質膜中にスムーズに拡散させる必要がある。水素イオンは電解質膜中の水と結合して上記の水和状態となって電解質膜中を移動するため、燃料極付近の水が不足しないように、燃料極付近の電解質膜に外部から水を補給する必要がある。燃料極付近の水が不足すると、電解質膜中への水素イオンの拡散が阻害され、電解質膜中を移動する水素イオンが不足し、酸素極での反応が妨げられるからである。よって、燃料極や電解質膜中の水分を確保するために、燃料極には水蒸気で加湿された水素ガス等が供給されてい

る。酸塩型、固体電解質型や固体高分子型等に分類される。これらのうち固体高分子型燃料電池は、近年の研究により小型かつ高密度・高出力が可能となりつつあり、また低温運転可能であることから、車載用等の移動型電源に適用することが期待されている。

【0003】固体高分子型燃料電池は、一般に、プロトン伝導性をもつ固体高分子よりなるプロトン伝導膜から構成された電解質膜と、この電解質を挟んで接合された一対の電極触媒層とからなるMEA（Membrane Electrode Assembly）を基本構成とし、このMEAの両側にそれぞれガス拡散層及びセパレータが配設された構成をなしている。なお、電解質膜の一方の面に配設された一方の電極触媒層及びガス拡散層によりアノード極としての燃料極が構成され、電解質膜の他方の面に配設された他方の電極触媒層及びガス拡散層によりカソード極としての酸素極が構成される。

【0004】かかる構成の固体高分子型燃料電池においては、燃料極に水素等の燃料ガスが供給されるとともに、酸素極に空気等の酸化ガスが供給されることにより、各電極で下記（1）式及び（2）式に示す電極反応がそれぞれ起こり、その結果燃料極で発生した水素イオン（プロトン）が水和状態（ $\text{H}^+ (\chi \text{H}_2\text{O})$ ）で電解質膜を介して酸素極へ移動し、この酸素極で水（ H_2O ）が生成されるとともに電気エネルギーが得られる。このように、固体高分子型燃料電池では、電気化学的反応を利用して、燃料ガスの化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換して取り出すことができる。

【0005】

【0007】ここに、上記プロトン伝導膜よりなる電解質膜は、一般に、「Nafion」（登録商標、デュポン社製）等のパーフルオロスルホン酸系ポリマ等の有機ポリマよりなる。かかる有機ポリマは耐熱性があまり高くないので、通常は室温～80℃程度の低温領域で駆動する燃料電池に用いられる。

【0008】ところが、電池性能を高めるには、低温駆動よりも高温駆動の方が有利である。すなわち、上記電極反応は、電解質膜に接触した電極触媒層を反応サイトとし、該電極触媒層における触媒活性物質と電解質膜との界面で進行することから、この触媒層における触媒活性を高めることが上記電極反応の反応速度の増大、ひいては電池性能の向上に繋がるところ、この触媒活性を高めるには低温駆動よりも高温駆動の方が有利となる。また、例えば燃料電池を車両に搭載した場合は、廃熱を利用して高温駆動させることができるため、高温駆動すればエネルギー効率の向上にも貢献しうる。

【0009】しかしながら、上記パーフルオロスルホン

酸系ポリマ等の有機ポリマよりなるプロトン伝導膜は、水素イオンが膜中の水と結合して上記の水和状態となつて膜中を移動するため、プロトン伝導機能を果たすためには膜中の水分が必要となる。このため、 100°C を超えて膜中の水分がなくなるような高温領域では、プロトン伝導機能が低下してしまう。

【0010】そこで、特開2000-90946号公報には、無機材料と有機材料をナノレベル(10^{-9}m)の世界で、分子レベルとほぼ同義)で一定の長さに化学結合させた構造の分子、凝固剤及び伝導性付与剤からなる電解質を固化してなる高温領域で作動できるプロトン伝導膜が開示されている。

【0011】そして、上記公報には、このような無機材料と有機材料とを複合した無機有機複合材料によれば、シリカ等の無機材料が含まれているため耐熱性が向上することから、 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ の高温領域でも実用レベルのプロトン伝導性を示すとある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に開示された従来のプロトン伝導膜によっても、膜中の伝導性付与剤等に吸着した水が蒸発してなくなるような高温領域で使用する場合や、あるいは無加湿状態で使用する場合は、膜への水素イオンの拡散及び膜内における水素イオンの移動が抑制されるため、プロトン伝導性が極端に低下するという問題がある。

【0013】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、より高い温度領域で使用する場合や無加湿状態で使用する場合であっても、良好なプロトン伝導性を確保することのできる固体高分子型のプロトン伝導膜を提供することを解決すべき技術課題とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の固体高分子型のプロトン伝導膜は、プロトン伝導機構に水を必要とし、粘土鉱物が分散された固体高分子型のプロトン伝導膜であって、上記粘土鉱物は、上記プロトン伝導膜の使用温度領域で、該粘土鉱物中に含まれている水の少なくとも一部を保持しうる保水能力を有していることを特徴とするものである。

【0015】好適な態様において、前記粘土鉱物は、使用温度領域の最高温度よりも 30°C 以上高い質量減少開始温度を有するものである。

【0016】好適な態様において、前記粘土鉱物は、質量減少開始温度が 150°C 以上のものである。

【0017】本発明の固体高分子型のプロトン伝導膜は、好適な態様において、ゾル溶液をゲル化するゾルゲル法により成膜され、該ゾル溶液中には前記粘土鉱物とともに表面活性剤が分散されている。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の固体高分子型のプロトン伝導膜の主体をなすものは、プロトン伝導機構に水を必

要とするものなら特に限定されず、無機材料と有機材料とが化学結合した無機有機複合材料よりなる膜形成物としてのマトリックス部にプロトン伝導体(伝導性付与剤)が分散保持されたものでも、無機材料よりなる膜形成物としてのマトリックス部にプロトン伝導体が分散保持されたものでも、パーフルオロスルホン酸ポリマ等の有機ポリマよりなるものでもいずれでもよい。

【0019】上記無機有機複合材料よりなる膜形成物としてのマトリックス部にプロトン伝導体が分散保持されたプロトン伝導膜としては、例えば、ゲル原料としての3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTS、 $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)又は3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MPTS、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COO})_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)とプロトン伝導体とを含むゾル溶液をゲル化することにより得ることができる。

【0020】上記無機材料よりなる膜形成物としてのマトリックス部にプロトン伝導体が分散保持されたプロトン伝導膜としては、例えば、ゲル原料としてのテトラメトキシシラン(TMOS、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)、テトラエトキシシラン(TEOS、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)又はメチルトリエトキシシラン(MTEOS、 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)とプロトン伝導体とを含むゾル溶液をゲル化することにより得ることができる。

【0021】なお、上記プロトン伝導体としては、水を必要とするプロトン伝導機構を付与するものであれば特に限定されず、珪タングステン酸(STA)、リン酸トリエチルやタングストリン酸(PWA)等を採用することができる。

【0022】また、上記有機ポリマよりなるプロトン伝導膜としては、例えば、「Nafion」(登録商標、デュポン社製)や「Gore-select」(登録商標、ゴア社製)等のパーフルオロスルホン酸ポリマの他、スチレンジビニルベンゼンスルホン酸ポリマのイオン交換樹脂を採用することができる。

【0023】本発明の固体高分子型のプロトン伝導膜には粘土鉱物が分散されている。この粘土鉱物は、プロトン伝導膜の使用温度領域で、該粘土鉱物中に含まれている水の少なくとも一部を保持しうる保水能力を有していることを特徴とする。

【0024】かかる粘土鉱物の種類としては、プロトン伝導膜の使用温度領域で、該粘土鉱物中に含まれている水の少なくとも一部を保持しうる保水能力を有しているもの、すなわちプロトン伝導膜の使用温度領域で完全に脱水した状態とならないものであれば特に限定されず、使用温度領域よりも高い温度の質量減少開始温度を有する粘土鉱物を、その使用温度領域に応じて適宜選択可能である。

【0025】ここに、上記質量減少開始温度とは、温度上昇に伴い粘度鉱物中に含まれる水分量が蒸発により少

なくなることにより、粘度鉱物の質量が減少し始める温度をいう。この質量減少開始温度は、例えばTG-DTA装置（島津社製）を用いる水保持能力評価により求めることができる。

【0026】本発明のプロトン伝導膜に分散させることのできる粘土鉱物として、例えば、タルク（ $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ ）、質量減少開始温度：300℃以上）、パイロフィライト（ $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ ）、質量減少開始温度：750℃以上）やギブサイト（ $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 、質量減少開始温度：210℃）を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を本発明のプロトン伝導膜に分散させることができる。

【0027】ただし、より高温領域で使用する場合であっても、良好なプロトン伝導性を確保する観点より、質量減少開始温度のより高い粘土鉱物を採用することが好ましい。また、使用温度領域の最高温度よりも30℃程度以上高い質量減少開始温度を有する粘土鉱物や、温度上昇に伴い質量が減少し始める質量減少開始温度が150℃以上の粘土鉱物を採用することが好ましい。

【0028】ここに、最も好ましいのは、温度上昇に伴う水の蒸発により質量が減少し始める質量減少開始温度が使用温度領域よりも高い温度である粘土鉱物、すなわち使用温度領域で粘土鉱物中の水の蒸発が全くなく質量減少のない粘土鉱物（使用温度領域における質量減少分が25℃における質量の0%であるもの）を採用することである。使用温度領域における粘土鉱物の質量減少は、粘土鉱物中に含まれる水分量が蒸発により少なくなることの意味することから、25℃における粘土鉱物の質量に対する使用温度領域における粘土鉱物の質量減少分の割合は、その粘土鉱物が有する保水力を示す一種の指標となる。したがって、この25℃における粘土鉱物の質量に対する使用温度領域における粘土鉱物の質量減少分の割合が大きすぎると、使用温度領域で粘土鉱物中に含まれる水分量が不足し、所望の効果を達成することが困難となる。

【0029】また、上記粘土鉱物としては、平均粒径が1~10 μm 程度の微粉状のものを採用することが好ましく、より好ましくは平均粒径が1~3 μm 程度のものを採用することである。粘土鉱物の平均粒径が大きすぎると、膜中での粘度鉱物の分散性が低下する。

【0030】さらに、本発明のプロトン伝導膜中における上記粘土鉱物の含有量は、本発明のプロトン伝導膜全体を100wt%としたとき、1~50wt%程度とすることが好ましく、より好ましくは20~40wt%程度とすることである。粘土鉱物の含有量が少なすぎると、使用温度領域でプロトン伝導膜中に含まれる水分量が不足して、所望の効果を達成することが困難になる。一方、粘土鉱物の含有量が多すぎると、膜安定性が低下する。

【0031】本発明の固体高分子型のプロトン伝導膜の

製造方法としては、特に限定されるものではないが、簡易性やコスト等の面からゾルゲル法を採用することが好ましい。

【0032】ゾルゲル法により本発明の固体高分子型のプロトン伝導膜を製造する場合は、ゾル溶液を調製する調製工程と、このゾル溶液からゲル材を得るゲル化工程とを順に実施することができる。

【0033】ここに、上記調製工程におけるゾル溶液中には、アルキルリン酸（ $PO(OH)_2C_nH_{2n+1}$ ）やアルキルスルホン酸ナトリウム（ $C_nH_{2n+1}SO_3Na$ ）等の界面活性剤を添加することが好ましい。こうすることで、ゾル溶液中における微粉状の上記粘土鉱物の分散性を向上させることができ、この粘土鉱物が均一に分散したゲルを生成することが可能となる。したがって、得られるプロトン伝導膜において均一に分散した粘土鉱物により膜全体における均一の湿潤状態を確保することができ、電極反応の円滑化を図ることが可能となる。

【0034】以下、例えば、無機有機複合材料にプロトン伝導体を添加してなるプロトン伝導膜や無機材料にプロトン伝導体を添加してなるプロトン伝導膜をゾルゲル法により製造する場合について、説明する。

【0035】上記調製工程では、得られるプロトン伝導膜において膜形成物としてのマトリックス部となるゲル原料としてのGPTSやTEOS等と、エタノールやプロパノール等の有機溶媒と、水と、プロトン伝導機構に水を必要とするプロトン伝導体としてのSTA等とを所定の配合比で混合するとともに、この混合溶液中に上記粘土鉱物を所定量添加して分散させることにより、ゾル溶液を調製することができる。このとき、上述のとおり、ゾル溶液中における粘土鉱物の分散性を向上させるべく、界面活性剤を添加することが好ましい。

【0036】なお、上記ゾル溶液には、必要に応じてゲル化を促進させる塩酸等の触媒の他、解膠剤や分散剤のような付加的な成分を加えることも可能である。

【0037】また、上記ゾル溶液への粘土鉱物の添加量は、溶液1mlに対して、0.01~0.5g程度とすることができる。

【0038】上記ゲル化工程では、上記ゾル溶液を常温、もしくは70℃程度までの加熱条件下で24時間程度まで放置することにより、該ゾル溶液をゲル化させてゲル材を得て、そのまま固体高分子型のプロトン伝導膜とすることができる。

【0039】こうして得られた本発明の固体高分子型のプロトン伝導膜は、例えば、固体高分子型の燃料電池における電解質膜や水素ガスセンサに好適に適用することができる。

【0040】このように本発明の固体高分子型のプロトン伝導膜は、プロトン伝導機構に水を必要とするプロトン伝導膜中に、該プロトン伝導膜の使用温度領域でその

粘土鉱物中に含まれている水の少なくとも一部を保持する保水能力を有する粘土鉱物が分散されていることから、たとえ、仮に粘土鉱物が含まれていないプロトン伝導膜ならば膜中の水分が全て蒸発して完全に脱水状態となるような使用温度領域で使用したとしても、該粘土鉱物中に含まれている水が全て蒸発して該粘土鉱物が完全に脱水した状態となることはないの、該プロトン伝導膜においても完全に脱水した状態となることが回避される。このため、より高い温度領域で使用する場合であっても、その使用温度領域に応じた所定の保水能力を有する粘土鉱物をプロトン伝導膜中に分散させれば、その使用温度領域において常に、該プロトン伝導膜で所定の湿润状態を維持することができ、これにより良好なプロトン伝導性を確保することが可能となる。

【0041】また、本発明の固体高分子型のプロトン伝導膜は、無加湿状態で使用する場合であっても、その使用温度領域において、所定の保水能力を有する粘土鉱物中に含まれている水により該プロトン伝導膜の湿润状態を維持することができるので、良好なプロトン伝導性を確保することが可能となる。

【0042】さらに、本発明の固体高分子型のプロトン伝導膜は、膜中に分散する粘土鉱物により、膜強度が向上するとともに、膜の耐熱性が向上する。

【0043】

【実施例】以下、本発明の固体高分子型のプロトン伝導膜の実施例について、具体的に説明する。

【0044】〔第1実施例〕第1実施例の固体高分子型のプロトン伝導膜は、無機材料と有機材料とが化学結合した無機有機複合材料にプロトン伝導体（伝導性付与剤）が分散保持されたものである。

【0045】（実施例1）本実施例の固体高分子型のプロトン伝導膜は、水を必要とするプロトン伝導機構を付与するプロトン伝導体と、粘土鉱物とが、無機有機複合

材料よりなる膜形成物としてのマトリックス部に分散保持された構成をなしている。

【0046】ここに、上記プロトン伝導体は珪タングステン酸（STA）よりなり、上記膜形成物よりなるマトリックス部は3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（GPTS）をゲル原料とするものよりなり、上記粘土鉱物はギブサイトよりなる。このプロトン伝導膜における各成分の配合比は、プロトン伝導膜全体を100wt%としたとき、STAが34wt%、マトリックス部が36wt%、ギブサイトが30wt%である。

【0047】本実施例の固体高分子型のプロトン伝導膜は、以下に示すように、ゾルゲル法により製造した。

【0048】＜調製工程＞ゲル原料としてのGPTSと、有機溶媒としてのエタノール（EtOH）と、水（H₂O）とを、モル比で、GPTS：EtOH：H₂O＝1：4：4の配合比で混合するとともに、この混合溶液にプロトン伝導体としてのSTAをGPTSに対して（STA及びGPTSの総量が100wt%）40wt%添加することにより、混合溶液を調製した。

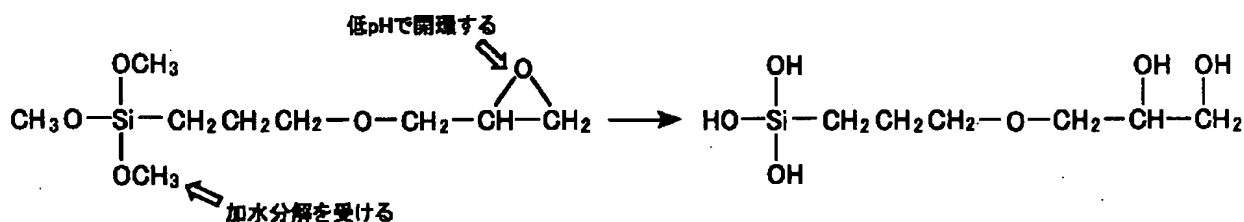
【0049】そして、この混合溶液中に平均粒径が1μmのギブサイトを添加してから、超音波処理により攪拌して、所定の保水能力を有する粘土鉱物としてのギブサイトが均一分散したゾル溶液を作製した。

【0050】＜ゲル化工程＞上記ゾル溶液をシャーレ等の容器に移し、常温で24時間放置することにより、ゲル化して、本実施例のプロトン伝導膜を得た。

【0051】ここに、上記ゲル化工程において、ゲル原料としてのGPTSは、下記化1式に示すように、OC₂H₅が酸（又は塩基）の触媒下で水による加水分解を受け、エポキシ環が低pH（pH1～2程度）において開環する。

【0052】

【化1】



【0053】こうしてできた有機無機複合材料よりなる

膜形成物としてのマトリックス部は、分子内に有機鎖を

もち、これがゲル骨格に取り込まれることから、可撓性がある。また、有機鎖の形成が無機骨格の形成を阻害することから、ゲル化工程の乾燥時に収縮を起こさず、膜の割れを防止することができる。

【0054】（実施例2）上記混合溶液1mlに対する上記ギブサイトの添加量を0.25gとすること以外は、上記実施例1と同様にして、本実施例のプロトン伝導膜を得た。

【0055】（比較例1）粘土鉱物としてのギブサイトを添加しないこと以外は、上記実施例1と同様にして、比較例1のプロトン伝導膜を得た。

【0056】（プロトン伝導性の評価）上記実施例1及び比較例1で得られたプロトン伝導膜について、周波数特性分析装置（NF ELECTRONIC INSTRUMENTS社製）を用いて、炉内の温度：120℃、相対湿度：80～100%の条件下で、プロトン伝導度を測定した。

【0057】その結果、比較例1のプロトン伝導膜のプロトン伝導度が 10^{-6} S/cmオーダー程度であったのに対し、実施例1のプロトン伝導膜は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ S/cmオーダーのプロトン伝導度を示した。これにより、120℃における質量減少分が25℃における質量の0%であり、質量減少開始温度が210℃である粘土鉱物としてのギブサイトの添加により、120℃におけるプロトン伝導度が大幅に向上することが確認された。

【0058】また、上記実施例1及び比較例1で得られたプロトン伝導膜について、同様の装置を用いて、炉内の温度：80℃、相対湿度：0%（無加湿）の条件下で、プロトン伝導度を測定した。

【0059】その結果、比較例1のプロトン伝導膜はプロトン伝導度が 10^{-6} S/cmオーダー程度であったのに対し、実施例1のプロトン伝導膜は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ S/cmオーダーのプロトン伝導度を示した。これにより、粘土鉱物としてのギブサイトの添加により、80℃の無加湿条件下におけるプロトン伝導度が2～3桁向上することが確認された。

【0060】（膜強度の評価）上記実施例2及び比較例1で得られたプロトン伝導膜について、オートグラフ装置（島津社製）を用いて、25℃、相対湿度：50%の条件下で、プロトン伝導度の引張強度を測定した。

【0061】その結果、比較例1のプロトン伝導膜の引張強度が4Paであったのに対し、実施例2のプロトン伝導膜の引張強度は8Paであり、粘土鉱物としてのギブサイトの添加により、膜の引張強度が2倍に向上することが確認された。

【0062】（耐熱性の評価）上記実施例2及び比較例1で得られたプロトン伝導膜について、TG-DTA装置（島津社製）を用いて、昇温速度：5℃/minの条件下で、プロトン伝導膜の耐熱性を評価した。

【0063】その結果、比較例1のプロトン伝導膜の質

量減少開始温度が180℃であったのに対し、実施例2のプロトン伝導膜の質量減少開始温度は210℃であった。すなわち、粘土鉱物としてのギブサイトの添加により、質量減少開始温度が30℃上昇し、プロトン伝導膜の耐熱性が向上することが確認された。

【0064】（実施例3）上記ゾル溶液にギブサイトを添加して分散させる際に、このギブサイトと共に界面活性剤としてのアルキルリン酸（ $\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ）をGPTS 1モルに対して0.01モルの添加量で添加すること以外は、上記実施例1と同様である。

【0065】本実施例では、界面活性剤を添加することにより、ゾル溶液中における微粉状のギブサイトの分散性を向上させることができ、このギブサイトが均一に分散したゲルを生成することが可能となる。したがって、得られるプロトン伝導膜において均一に分散したギブサイトにより膜全体における均一の湿潤状態を確保することができ、電極反応の円滑化を図ることが可能となる。

【0066】（プロトン伝導性の評価）上記実施例3で得られたプロトン伝導膜について、前記周波数特性分析装置を用いて、炉内の温度：120℃、相対湿度：80～100%の条件下で、プロトン伝導度を測定した。

【0067】その結果、実施例3のプロトン伝導膜のプロトン伝導度は 10^{-2} S/cmオーダーであった。これにより、界面活性剤の添加により、プロトン伝導度が向上することが確認された。

【0068】〔第2実施例〕第2実施例の固体高分子型のプロトン伝導膜は、無機材料にプロトン伝導体が分散保持されたものである。

【0069】（実施例4）本実施例の固体高分子型のプロトン伝導膜は、水を必要とするプロトン伝導機構を付与するプロトン伝導体と、粘土鉱物とが、無機材料よりなる膜形成物としてのマトリックス部に分散保持された構成をなしている。

【0070】ここに、上記プロトン伝導体はリン酸トリエチルよりなり、上記膜形成物よりなるマトリックス部はTEOSをゲル原料とするものよりなり、上記粘土鉱物はギブサイトよりなる。このプロトン伝導膜における各成分の配合比は、プロトン伝導膜全体を100wt%としたとき、リン酸トリエチル及びTEOS由来の成分である SiO_2 及び P_2O_5 よりなるマトリックス部（ $\text{SiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 95 : 5$ ）が80wt%、粘土鉱物としてのギブサイトが20wt%である。

【0071】本実施例の固体高分子型のプロトン伝導膜は、以下に示すように、ゾルゲル法により製造した。

【0072】＜調製工程＞ゲル原料としてのTEOSと、有機溶媒としてのエタノール（EtOH）と、水（ H_2O ）と、触媒としての塩酸（HCl）とを、モル比で、TEOS : EtOH : H_2O : : HCl = 1 : 4 : 4 : 0.1の配合比で混合するとともに、この混合溶液にプロトン伝導体としてのリン酸トリエチルを、T

EOS：リン酸トリエチル＝95：10となるモル比で、添加することにより、混合溶液を調製した。

【0073】そして、この混合溶液中に平均粒径が1 μ mのギブサイトを添加してから、超音波処理により攪拌して、所定の保水能力を有する粘土鉱物としてのギブサイトが均一分散したゾル溶液を作製した。

【0074】＜ゲル化工程＞上記ゾル溶液をシャーレ等の容器に移し、常温で14日間放置することにより、ゲル化して、本実施例のプロトン伝導膜を得た。

【0075】（プロトン伝導性の評価）上記実施例4で得られたプロトン伝導膜について、前記周波数分析装置を用いて、炉内の温度：120℃、相対湿度：80～100%の条件下で、プロトン伝導度を測定した。

【0076】その結果、実施例4のプロトン伝導膜のプロトン伝導度は10⁻² S/cmオーダーであった。

【0077】〔第3実施例〕本実施例の固体高分子型のプロトン伝導膜は、パーフルオロスルホン酸ポリマ等の有機ポリマよりなるものである。

【0078】（実施例5）本実施例の固体高分子型のプロトン伝導膜は、プロトン伝導機構に水を必要とするパーフルオロスルホン酸ポリマとしての「Nafion」（登録商標、デュポン社製）に粘土鉱物が分散保持された構成をなしている。

【0079】ここに、上記粘土鉱物は平均粒径が1 μ mのギブサイトよりなる。また、このプロトン伝導膜における各成分の配合比は、プロトン伝導膜全体を100wt%としたとき、Nafionが70wt%、粘土鉱物としてのギブサイトが30wt%である。

【0080】本実施例の固体高分子型のプロトン伝導膜は、Nafion溶液にギブサイトを添加し、分散させた後、キャストして乾燥させることにより、製造した。

【0081】（プロトン伝導性の評価）上記実施例5で得られたプロトン伝導膜について、前記周波数分析装置を用いて、炉内の温度：80℃、相対湿度：0%の条件下で、プロトン伝導度を測定した。

【0082】その結果、実施例5のプロトン伝導膜のプロトン伝導度は10⁻³ S/cmであった。

【0083】〔粘土鉱物の保水力についての評価〕粘土鉱物としてのタルク、パイロフィライトやギブサイトについて、保水力（水保持能力）を評価した。

【0084】すなわち、各上記粘度鉱物について、TG-DTA装置（島津社製）を用いる水保持能力評価により、質量減少開始温度を求めた。その結果を表1に示す。

【0085】

【表1】

| | 質量減少開始温度 |
|----------|----------|
| タルク | 300℃以上 |
| パイロフィライト | 750℃以上 |
| ギブサイト | 210℃ |

【0086】また、上記粘度鉱物のうちギブサイトを室温（25℃）から600℃まで昇温し、その間の質量割合（25℃の質量を100%としたとき、その測定温度における質量の割合）の変化と示差熱変化を上記TG-DTA装置で連続的に測定した結果を図1及び図2に示す。

【0087】ギブサイトの温度上昇に伴う質量割合の変化を図1に示すように、A点（室温）からB点（210℃）までの間は、質量減少がなく（室温状態からの質量減少は0%）、ギブサイトは室温で含まれていた全ての水を保持する。そして、図1のB点で質量が減少し始める。図1のB点からC点（約300℃）までの間では、質量が大きく減少し、ギブサイトは保持していた水を大量に放出する。このとき、図1のB点の温度が質量減少開始温度とされる。

【0088】なお、図2は温度上昇に伴う示差熱変化を示し、図2のD点（200℃）で吸熱し始め、図2のE点（210～220℃）からF点までの間で大きく吸熱する。

【0089】このように、ギブサイトは室温から210℃まで水を保持する能力を有しており、例えば120℃程度の使用においては十分の保水能力をもっていることがわかる。

【0090】

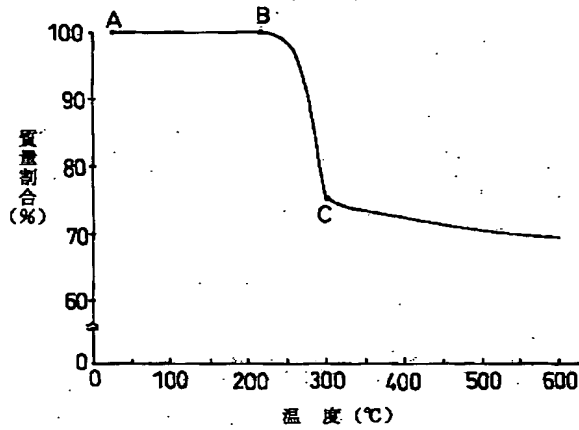
【発明の効果】以上詳述したように本発明の固体高分子型のプロトン伝導膜によれば、使用温度領域に応じた所定の保水能力を有する粘土鉱物をプロトン伝導膜中に分散させることにより、その使用温度領域において、常に、該プロトン伝導膜で所定の湿潤状態を維持することができる。したがって、より高い温度領域で使用する場合や無加湿状態で使用する場合であっても、良好なプロトン伝導性を確保することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

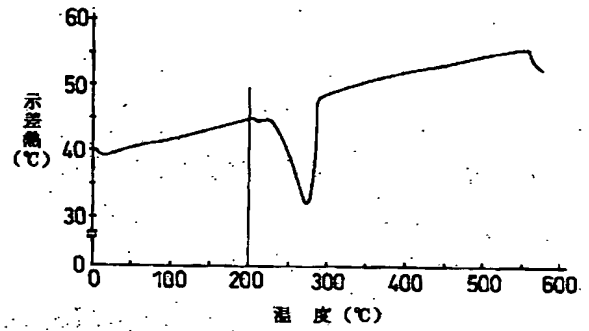
【図1】 TG-DTA装置を用いたギブサイトの保水能力の評価結果で、温度上昇に伴う質量割合の変化の様子を示す線図である。

【図2】 TG-DTA装置を用いたギブサイトの保水能力の評価結果で、温度上昇に伴う示差熱の変化の様子を示す線図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
 テーマコート* (参考)
 // C O B L 101:00

識別記号

F I

C O B L 101:00

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**